

**METHOD OF FORMING ORGANIC SINGLE CRYSTAL****Patent number:** JP2002068899**Publication date:** 2002-03-08**Inventor:** SASAKI TAKATOMO; MORI YUSUKE; YOSHIMURA MASASHI**Applicant:** UNIV OSAKA**Classification:**

- international: C30B29/54; C07D211/58; C30B7/08

- european:

**Application number:** JP20000257131 20000828**Priority number(s):** JP20000257131 20000828**Abstract of JP2002068899**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of forming a large size organic single crystal having excellent crystallinity. **SOLUTION:** A nucleus of an organic substance constituting a low supersaturated solution is formed in the low supersaturated solution by bringing the low supersaturated solution whose temperature is adjusted to be in the temperature range lower by 0.01 to 2 deg.C than the saturation point into contact with a low temperature body or irradiating the low supersaturated solution with prescribed laser light. Further, a single crystal comprising the organic compound is formed by naturally growing the nucleus as a center on the main face of a prescribed substrate arranged in the low supersaturated solution.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-68899

(P2002-68899A)

(43)公開日 平成14年3月8日(2002.3.8)

(51)Int.Cl'  
C 30 B 29/54  
C 07 D 211/58  
C 30 B 7/08

識別記号

F I  
C 30 B 29/54  
C 07 D 211/58  
C 30 B 7/08

テ-マコト\*(参考)  
4 C 0 5 4  
4 G 0 7 7

審査請求 有 請求項の数13 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願2000-257131(P2000-257131)

(22)出願日 平成12年8月28日(2000.8.28)

(71)出願人 391016945  
大阪大学長  
大阪府吹田市山田丘1番1号  
(72)発明者 佐々木 孝友  
大阪府吹田市山田西2-8 A9-310  
(72)発明者 森 勇介  
大阪府交野市私市8-16-9  
(72)発明者 吉村 政志  
大阪府池田市石橋1-21-18-232  
(74)代理人 100059258  
弁理士 杉村 晓秀 (外2名)  
Fターム(参考) 4C054 AA02 CC02 DD01 EE01 FF30  
4G077 BF02 CB01 ED04 ED06 EG15  
EJ04 HA01

(54)【発明の名称】 有機単結晶の形成方法

(57)【要約】

【課題】 結晶性に優れた大型の有機単結晶の形成方法を提供する。

【解決手段】 飽和点よりも0.01~2℃低い温度領域にある低過飽和溶液に低温体を接触させることにより、あるいは所定のレーザ光を照射することにより、前記低過飽和溶液中に前記低過飽和溶液を構成する有機物の核を発生させる。そして、この核を中心として前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板の主面上に、前記有機物からなる単結晶を自然核成長により形成する。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 飽和点よりも0.01～2℃低い温度領域にある低過飽和溶液に低温体を接触させることにより、前記低過飽和溶液中に前記低過飽和溶液を構成する有機物の核を発生させ、この核を中心として前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板上に、前記有機物からなる単結晶を自然核成長により形成することを特徴とする、有機単結晶の形成方法。

【請求項2】 前記低温体は、非加熱の液体を内部に含有した管状部材であることを特徴とする、請求項1に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項3】 前記非加熱の液体は、水であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項4】 前記所定の基板は、主面に少なくとも1つの溝部を有するテフロン（登録商標）製の部材からなり、このテフロン製の部材を傾斜させることによって、前記有機物からなる前記単結晶を前記溝部において自然核成長により形成することを特徴とする、請求項1～3のいずれか一に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項5】 前記所定の基板の傾斜角度が、20～50度であることを特徴とする、請求項4に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項6】 前記低過飽和溶液に回転運動を加え、前記低過飽和溶液を搅拌させることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項7】 前記有機物は、4-ジメチルアミノ-N-メチル-4-エチルバソリウムトシラートであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項8】 飽和点よりも0.01～2℃低い温度領域にある低過飽和溶液にレーザ光を照射することにより、前記低過飽和溶液中に前記低過飽和溶液を構成する有機物の核を発生させ、この核を中心として前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板上に、前記有機物からなる単結晶を自然核成長により形成することを特徴とする、有機単結晶の形成方法。

【請求項9】 前記レーザ光は波長193～1547nmであり、強度が0.1M～1000MW/cm<sup>2</sup>であることを特徴とする、請求項8に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項10】 前記所定の基板は、主面に少なくとも1つの溝部を有するテフロン製の部材からなり、このテフロン製の部材を傾斜させることによって、前記有機物からなる前記単結晶を前記溝部において自然核成長により形成することを特徴とする、請求項8又は9に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項11】 前記所定の基板の傾斜角度が、20～50度であることを特徴とする、請求項10に記載の有機単結晶の形成方法。

10

2

【請求項12】 前記低過飽和溶液に回転運動を加え、前記低過飽和溶液を搅拌させることを特徴とする、請求項8～11のいずれか一に記載の有機単結晶の形成方法。

【請求項13】 前記有機物は、4-ジメチルアミノ-N-メチル-4-エチルバソリウムトシラートであることを特徴とする、請求項8～12のいずれか一に記載の有機単結晶の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、有機単結晶の形成方法に関し、さらに詳しくは、通信波長帯赤外光の波長変換デバイス、超高速ICの計測プローブ又は電界センサーなどの電子部品に好適に使用することのできる有機光学単結晶の形成方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】4-ジメチルアミノ-N-メチル-4-エチルバソリウムトシラート (4-dimethylamino-N-methyl-4-stilbazolium tosylate : 以下、DASTと略す場合がある) 単結晶は大きな非線型性を示し、通信波長帯赤外光の波長変換デバイス及び超高速ICの計測プローブなどの電子部品への応用が期待されている。このような有機光学単結晶の代表的な形成方法としては、自然核成長法及び種結晶成長法がある。

【0003】自然核成長法による有機単結晶の形成は、以下のようにして行う。最初に有機単結晶を構成する有機物を所定温度に加熱したメタノールなどに溶解した後、この溶液中に所定の基板を浸漬させる。次いで、前記溶液を飽和点よりも3～10℃低い温度まで冷却して過冷却状態とする。すると、このようにして得た過飽和溶液から前記有機物の核が前記所定の基板上に析出する。次いで、この核を中心とした自然核成長が生じて、前記所定の基板上に前記有機物の単結晶が形成されるものである。

【0004】一方、種結晶成長法は前記自然核成長法によって得られた有機単結晶を種結晶とし、この種結晶をseed棒先端に接着させた後、飽和状態の溶液中に投入する。そして、この溶液の温度を降下させることによって過飽和状態とし、前記種結晶をさらに成長させて、大型の有機単結晶を得るというものである。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】自然核成長法は結晶性の高い単結晶を形成することができるが、過冷却状態にある過飽和溶液を用いていたため、核発生した後に急激に核成長が生じてしまい、高品質の有機単結晶を得ることができない場合があった。

【0006】そして、種結晶成長法は、自然核成長法によって得た有機単結晶を種結晶として、さらに単結晶の育成を行うものであるので、自然核成長法によって得られた結晶の欠陥をそのまま引き継いでしまう傾向が強

50

い。このため、最終的に得られるDAST結晶は多結晶化したり、内部に多くの結晶欠陥が取り入れられたりする場合が多く、結晶性の高い大型のDAST単結晶を得ることは極めて困難であった。

【0007】本発明は、結晶性に優れた大型の有機単結晶を得るべく、有機単結晶の新規な形成方法を提供することを目的とする。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】上記本発明の目的に鑑み、本発明は、飽和点よりも0.01～2℃低い温度領域にある低過飽和溶液に低温体を接触させることにより、前記低過飽和溶液中に前記低過飽和溶液を構成する有機物の核を発生させ、この核を中心として前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板上に、前記有機物からなる単結晶を自然核成長により形成することを特徴とする、有機単結晶の形成方法に関する。

【0009】また、本発明は、飽和点よりも0.01～2℃低い温度領域にある低過飽和溶液にレーザ光を照射することにより、前記低過飽和溶液中に前記低過飽和溶液を構成する有機物の核を発生させ、この核を中心として前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板上に、前記有機物からなる単結晶を自然核成長により形成することを特徴とする、有機単結晶の形成方法に関する。

【0010】本発明者らは、結晶性に優れた大型の有機単結晶を得ることが可能な、新規な有機単結晶の形成方法を見出すべく鋭意検討を実施した。その結果、上述した本発明の形成方法を想到するに至ったものである。

【0011】本発明者らは、自然核成長法において、核発生からの急激な核成長を抑制すべく、前記したような、飽和点より3～10℃低い温度にまで冷却した過冷却状態の過飽和溶液を使用する代わりに、飽和点よりも0.01～2℃低い温度に冷却した低過飽和溶液を用いることを試みた。しかしながら、このような低過飽和溶液を用いた場合においては、核成長のみならず核発生 자체が抑制されるという新たな問題が発生した。

【0012】そこで本発明者らは、このような低過飽和溶液中において核発生を生じさせるべく鋭意検討を行った。その結果、本発明にしたがって低過飽和溶液に低温体を接触させる、あるいはレーザ光を照射することによって前記低過飽和溶液中にこの溶液を構成する有機物の核が発生することを見出したものである。

【0013】低温体の接触によって前記有機物の核が発生する原因については、前記低過飽和溶液中において部分的に過飽和な状態が形成され、この過飽和な部分から選択的に核発生が生じるためと考えられる。また、レーザ光の照射によって前記有機物の核が発生する原因については、レーザ光によって前記低過飽和溶液が部分的に励起され、この励起した部分から選択的に核発生が生じるためと考えられる。そして、本発明によれば、低過飽和溶液を使用していることに起因して急激な核成長が抑

制されるために、前記核を中心として結晶欠陥のない良好な品質の有機単結晶を得ることができる。また、大型の有機単結晶を形成することができる。

#### 【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を発明の実施の形態に則して詳細に説明する。本発明の有機単結晶の形成方法においては、有機単結晶を構成する有機物を含有した低過飽和溶液を用いる。この低過飽和溶液は、前記有機物を含んでなる溶液の飽和点よりも0.01～2℃、好ましくは0.1～1℃低い温度に冷却することによって得ることができる。そして、上記のようにして得た低過飽和溶液に対して低温体を接触させる、あるいはレーザ光を照射する。すると、前記低過飽和溶液中に前記有機物の核が発生する。

【0015】低温体の形態については、前記低過飽和溶液中に前記有機物の核を発生できるものであれば、特に限定されない。気体状、液体状、及び固体状のあらゆる形態のものを用いることができる。しかしながら、前記低温体を接触させた際ににおいて前記低過飽和溶液の溶液濃度を変化させる割合が少なく、安定した核成長を行うことができるという理由から、前記低温体は固体状であることが好ましい。

【0016】このような固体状の低温体は、前記低温体自体を非加熱のステンレス棒、アルミニウム棒、又はガラス棒などから構成することによって得ることができる。この場合において、これらの棒を必要に応じて所定の温度に冷却することにより、前記低過飽和溶液中における核発生を任意に制御することができる。

【0017】また、非加熱の気体又は液体を内部に含有させた管状部材を前記固体状の低温体として用いることもできる。すなわち、ステンレス若しくはアルミニウム、又はガラスなどからなる管状部材中に窒素やアルゴンなどのガス、あるいは水や所定の有機溶媒などの液体を充填することによっても前記固体状の低温体を構成することができる。この場合においても、管状部材、あるいはこの管状部材中に充填する気体及び液体を所定の温度に冷却することによって、前記低過飽和溶液中における核発生を任意に制御することができる。

【0018】特に、前記低過飽和溶液に対する冷却効率を考慮すると、前記管状部材中には液体を充填することが好ましい。さらに、ハンドリングの容易さ並びにコストを考慮すると、前記液体は水であることが好ましい。前記低過飽和溶液に対して上記したような低温体を接触させる場合、その接触時間は用いる低温体の種類によって異なるが、一般には1秒～30秒間である。

【0019】レーザ光を照射する場合についても、前記低過飽和溶液中に核を発生できるものであれば、レーザ光の波長及び強度については特に限定されない。しかしながら、比較的短時間に、核成長を阻害しない範囲内において比較的多量の核を発生し、有機単結晶の形成を

容易にするためには、前記レーザ光の波長は355~1064nmであることが好ましく、前記レーザ光の強度は0.1M(メガ)~1000MW/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0020】このようなレーザ光はNd:YAGレーザ、エキシマレーザ、及びTi:サファイアレーザなどのレーザ光発生装置を用いることによって得ることができる。そして、上記のようなレーザ光を照射する場合、その照射時間はレーザ光の波長、強度に依存して変化するが、一般には1秒~100分間である。

【0021】次いで、本発明の形成方法においては、上述のようにして発生させた有機物の核を中心として、前記低過飽和溶液中に配置した所定の基板上に前記有機物からなる単結晶を自然核成長させる。前記所定の基板の種類及び形態については、本発明にしたがって前記有機物からなる前記単結晶を自然核成長により形成できるものであれば特に限定されない。

【0022】しかしながら、前記所定の基板は、主面に少なくとも1つの溝部を有するテフロン製の部材から構成することが好ましい。そして、前記有機物からなる前記単結晶の形成時においては、前記テフロン製部材を傾斜させる。すると、前記低過飽和溶液から発生した前記有機物の核を中心として成長した微結晶が、前記テフロン製の部材の主面上に多数形成されるとともに、その主面を滑り落ちて前記溝部に捕らえられる。

【0023】前記溝部においては、前記テフロン製部材の主面を滑り落ちてきた微結晶が次々と捕らえられて結合する。その結果、前記テフロン製部材の溝部においては比較的大きい微結晶が形成される。その後は、このようにして形成された微結晶を中心として自然核成長が行われる。したがって、このようなテフロン製の部材を基板として用いることにより、結晶性に優れた大型の有機単結晶を容易に形成することができる。

【0024】溝部の形状及び大きさは、形成すべき有機単結晶の種類及び大きさなどに応じて任意に設定することができる。また、前記テフロン製部材の傾斜角度については特に限定されないが、20~50度に傾斜させることによって、大型の有機単結晶を効率良く得ることができる。前記テフロン製部材の傾斜は、所定の台座を用いて行うこともできる。また、前記テフロン製の部材を前記低過飽和溶液を入れた容器の底面に配置し、この容器自身を傾斜させることによっても実施することができる。なお、上記のようにテフロン製部材を用いることなく、例えば、容器の底面自体を基板として用いることもできる。

【0025】また、本発明の形成方法においては、前記低過飽和溶液に対して回転運動を加え、前記低過飽和溶液を搅拌させた状態において、前記有機物からなる前記単結晶を自然核成長により形成させることができる。これによって前記低過飽和溶液中の溶液濃度が均一化さ

れ、雑晶の発生を効果的に抑制することができる。

【0026】また、このような回転運動は汎用のプロペラや磁気スターラなどを用いずに、前記低過飽和溶液が入った容器自体を回転させることによって行うことが好ましい。このような方法によれば、プロペラやスターラなどによって前記低過飽和溶液に衝撃を与えることなく、前記低過飽和溶液の搅拌をより効率的に行うことができる。したがって、雑晶の発生をより効果的に抑制することができる。容器自体を回転させる場合、その回転数は20~60rpmであることが好ましい。

【0027】本発明の形成方法は、あらゆる種類の有機単結晶の形成に対して用いることができる。例えば、DAST単結晶の他、DAD単結晶、及びLAPなどに使用することができる。特に、光学単結晶としての使用頻度が高く、結晶欠陥の発生をより効果的に防止することが要求されるDAST単結晶について好ましく用いることができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明する。

(実施例1) 本実施例では、DAST低過飽和溶液に低温体を接触させて核発生を生ぜしめ、DAST単結晶の育成を実施した。また、基板には開口幅1mm、深さ1mm、ピッチ1mmの複数の溝部を主面に有するテフロン製部材を用いた。

【0029】最初に、DAST粉末7gを恒温水槽内において55°Cに保持された200ml容器中のエタノール中に溶解させることによって、DAST溶液を作製した。次いで、この溶液を55°Cに保持した状態において、前記テフロン容器の底面に前記テフロン製部材を設置した。その後、前記テフロン容器を傾斜させることによって前記テフロン部材の傾斜角度を30度に設定した。次いで、前記DAST溶液を15時間かけて41°Cまで降温させた。その後、内部に水が充填された直径5mmのテフロンチューブを前記DAST溶液中に5秒間浸漬させた。

【0030】この後、前記テフロン製部材を取り出したところ、幅5mm、縦5mm、厚さ0.2mmのDAST結晶が生成していた。このDAST結晶の結晶性をX線回折によって調べたところ、半値幅は1.8秒であり良好な単結晶状態を呈していることが判明した。

【0031】(実施例2) 本実施例では、DAST低過飽和溶液にレーザ光を照射して核発生を生ぜしめ、DAST単結晶の育成を実施した。また、基板には実施例1と同じ構成のテフロン製部材を用いた。また、内部に水が充填されたガラスチューブを接触させる代わりに、Nd:TAGレーザ光発生装置より波長1064nm、強度5MW/cm<sup>2</sup>のレーザ光を前記DAST溶液に10分間照射した以外は、実施例1と同様にして実施した。

【0032】レーザ光の照射を完了した後、前記テフロ

ン製部材を取り出したところ、幅5mm、縦5mm、厚さ0.2mmのDAST結晶が生成していた。このDAST結晶の結晶性をX線回折によって調べたところ、半値幅は18秒であり良好な単結晶状態を呈していることが判明した。

【0033】(実施例3)本実施例においては、前記DAST溶液にレーザ光を照射するとともに、前記DAST溶液に回転運動を加えて搅拌しながら、DAST単結晶の育成を実施した。前記DAST溶液の搅拌はテフロン容器を治具で固定し、これに接続されたモータによって30rpmの速度で回転することにより実施した。なお、レーザ光の照射などその他の操作については実施例2と同様して実施した。

【0034】レーザ光の照射を完了した後、前記テフロン製部材を取り出したところ、幅5mm、縦5mm、厚さ0.2mmのDAST結晶が生成していた。このDAST結晶の結晶性をX線回折によって調べたところ、半値幅は18秒であり良好な単結晶状態を呈していることが判明した。また、その後、前記容器を回転させながら育成することによって縦10mm、横10mm、厚さ0.4mmまでDAST結晶を育成することができた。

【0035】(比較例)本比較例においては、内部に水が充填されたガラスチューブを前記DAST溶液に接触

させることなく、実施例1と同様の手順にしたがってDAST単結晶を形成した。DAST単結晶の育成終了後にテフロン製部材を取り出したところ、幅4mm、縦4mm、厚さ0.2mmのDAST結晶が生成していた。このDAST結晶の結晶性をX線回折によって調べたところ、半値幅が30秒の単結晶状態を呈していることが判明した。

【0036】以上から明らかなように、本発明の形成方法によれば結晶性に優れた大型のDAST単結晶を得ることができる。

【0037】以上、具体例を示しながら発明の実施に形態に基づいて本発明を詳細に説明してきたが、本発明は上記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範疇においてあらゆる変形や変更が可能である。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の形成方法によれば、急激な核成長を生ぜしめることのない低過飽和溶液中において、有機単結晶を構成する有機物の核を発生することができる。そして、前記低過飽和溶液を用いていることに起因して、前記核を中心とした良好な核成長を生ぜしめることができる。したがって、結晶性に優れる大型の有機光学単結晶を簡易に形成することができる。